

<JP-A-8-112969>

Claims

1. A thermal transfer recording material, characterized in that tensile breaking stress of a thermal ink layer is 10 MPa or less.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-112969

(43) 公開日 平成8年(1996)5月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/30		7416-2H 7416-2H	B 4 1 M 5/ 26	J L

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-250457

(22) 出願日 平成6年(1994)10月17日

(71) 出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 下村 彰宏

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フィルム株式会社内

(72) 発明者 後藤 靖友

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フィルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 感熱転写記録材料

(57) 【要約】

【目的】 面積階調のみによる多階調記録方式に適した感熱転写材料を提供する。

【構成】 感熱インキ層の引張破断応力を10MPa以下とした感熱転写記録材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 感熱インキ層の引張破断応力が10MPa以下であることを特徴とする感熱転写記録材料。

【請求項2】 感熱インキ層が受像シートに全面転写する最低エネルギーで熱印字した後の、受像シートの受像面とインキシートの感熱インキ層面との剥離速度500mm/分での180度剥離力が0.3dyn/mm以上であることを特徴とする請求項1に記載の感熱転写記録材料。

【請求項3】 30～70重量部の顔料と25～60重量部の軟化点が40℃～150℃の非晶質有機高分子重合体を含み、膜厚が0.2μmから1.0μmの範囲に有る感熱インキ層を有し、該感熱インキ層中の顔料の70%以上の粒径が1.0μm以下であり、かつ転写画像の光学反射濃度が白色支持体上で少なくとも1.0以上有ることを特徴とする請求項1もしくは請求項2に記載の感熱転写記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はサーマルヘッドプリンターやレーザー光源で、顔料を含有する感熱インキ層を受像シート材料上に熱転写し、面積階調のみで高品質の多階調カラー画像などを形成するための感熱転写記録材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、サーマルヘッドプリンターやレーザー光源を使用し、カラー画像を形成する感熱転写記録方式としては、昇華型染料転写方式と熱溶融型転写方式が知られている。昇華型染料転写方式は、昇華型染料と結合剤とからなる転写層を支持体上に設けた転写シートを受像シートと重ね、転写シートの支持体の裏側からサーマルヘッドにより画像様に熱を与え、昇華型染料を昇華させて受像シートに転写し、受像シート上に画像を形成する方式である。イエロー、マゼンタ、シアンよりなる転写シートを使用することにより、カラー画像を形成することも出来る。

【0003】しかしながら、昇華型染料方式は以下の欠点を有している。

①画像の階調表現が主として濃度階調（染料の種か量を制御）を利用するもので有り、写真に類似する階調を好む民生用の一部の目的には適しているが、例えば面積階調のみで階調表現をしている印刷分野で使用されているカラーブルー用等には適していない。

②画像形成が染料の昇華を利用しているため、出来上がり画像のエッジシャープネスが不満足であり、又太線に比べ細線のベタ濃度が薄くなる。これらは文字画像の品質に関して重大な欠点となる。

③画像の耐久性が劣るので、耐熱性や耐光性を要求する分野への展開が限定されている。

④感熱記録感度が熱溶融型転写方式に比べ低いため、将

来期待されている高解像力サーマルヘッドを用いる高速記録材料としては適していない。

⑤熱溶融型転写材料に比べ感材が高価である。

【0004】一方、熱溶融型転写方式は支持体上に顔料や染料などの色材とワックスなどの結合剤からなる熱溶融性の転写層を設けた転写シートを受像シートと重ね、転写シートの支持体の裏側からサーマルヘッドにより画像様に熱を与え、転写層を溶融して受像シート像に融着させて画像を形成させる方式である。熱溶融型転写方式は昇華型染料転写方式に比べて、①感熱感度が高い、②材料が安価である、③画像の耐光性が優れている等の利点を有している。しかし、熱溶融転写方式の最大の欠点の1つは、昇華型染料転写方式に比べカラー画像の品質が劣ることに有る。これは、この方式が本来濃度階調による階調再現ではなく、2値記録であることによる。勿論、この2値記録性を改善し、熱溶融転写方式において、多階調のカラー画像を形成することを目的に濃度階調を達成するためのインキ転写層の提案が種々なされてきた。しかしながら、これらの考え方の基本は、サーマルヘッドによる加熱でインキ層の結合剤が溶融して粘度が低下する結果受像シートへの粘着力が増加して転写する特性を利用し、サーマルヘッドの昇温を制御してインキ層内部の凝集破壊を制御し、熱転写記録のガンマ特性を軟調化することに有る。それ故、熱溶融転写方式は昇華染料転写方式に比べ、多階調性の点において劣ることになる。また一般に細線などの画像濃度の再現性も劣る問題点を生じることになる。

【0005】また熱溶融型転写方式は、通常低融点の結晶性ワックスをインキ層の結合剤として用いているため、記録体中の熱印字の際のニジミにより、解像力の低下あるいは転写定着画像の強度が弱いなどの問題点を有している。更には、結晶性ワックス類は結晶相の光散乱により透明な画像を得難いという欠点を有している。このことはイエロー、マゼンタ、シアンなどの重なりとしてのカラー画像を形成する場合には大きな欠点となる。更に透明性を劣化させる要因としては、インキ層総量に対する顔料比率にも関係が有り、特公昭63-65029号明細書に述べられているごとく、通常着色剤はインキ層の総量に対して20重量部以下で用いられ、これ以上で使用される場合は透明性が低下する。

【0006】熱溶融転写方式のカラー画像の色再現を改良するために、種々の提案がなされてきた。例えば特開昭61-244592（特公平5-13072）号明細書中には、連続階調性を持続した上で透明性、定着画像強度等を改良する目的で、少なくとも50重量%以上の非晶質ポリマーと離型性物質と着色剤（染料や顔料）よりなる感熱インキ層の提案がなされている。該公報においては、先ず透明性に関しては、非晶質ポリマーが50重量%以下では、感熱インキ材料の透明性が著しく悪化し良好なカラー再現性が得られない。特に良好な透明性

を示すには、70重量%が必要であると述べられている。また感熱インキ層の膜厚に関しては0.5 μ m~50 μ m、通常は1 μ mから20 μ mが好ましいと述べられている。しかしながら、特にブルー用途などの点から、画像形成に関してはシアン、マゼンタ、イエローは反射濃度が1.4前後必要であり、特にブラックに関しては1.7前後必要であるにもかかわらず該明細書中には1 μ m以下の顔料径インキ層膜厚で透明性を維持した上で、どれだけの濃度が得られるかの記載は全くない。更に実施例においても通常のワックス系とほとんど同じくインキ層の膜厚は3 μ m前後である。すなわち該明細書においては、顔料の透明性を維持した上で、1.0 μ m以下の膜厚で光学的反射濃度が少なくとも1.0以上にするための技術的開示は何等なされていない。

【0007】一方、サーマルヘッドプリンターの技術的進歩は著しい。サーマルヘッドそのものの高解像力化のみならず面積階調のみで多階調記録を可能にする印字方式としては、特開平4-19163、特開平5-155057号明細書に記載の副走査分割方式や、「電子写真学会年次大会1992/7/6予稿集」に記載の熱集中型方式などが提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】感熱転写方式において2値記録の面積階調のみで高多階調のカラー画像を得るための要因としては、材料サイドからは下記の特性が重要である。

- ① 各色とも所定の画像濃度が有ること。
- ② 階調再現性に優れること。
- ③ 線あるいは点の画像のエッジシャープネスに優れドット形状が良好であること。
- ④ 転写インキ層の透明性が良好であること。
- ⑤ 高感度であること。
- ⑥ 印刷本紙に転写した画像が、質感、画像の光沢度等印刷物近似性に優れること。

【0009】仮に、面積階調のみの顔料転写方式で上記の要因を従来より大巾に向上、多階調高品質カラー画像やモノクロ画像が達成されるならば、民生用のみならず印刷分野におけるカラーブルー、版下原稿あるいは顔料の耐久性を生かして、カード分野や屋外ディスプレイ分野やメーターディスプレイ分野などへの展開も可能になる。しかしながら、従来の熱溶解転写方式の感材側からの技術開発は、主としてインキ層の低ガンマ特性化であったり、前期要因の独立項目としての改良であり、面積階調のみによる多階調記録方式に適した感熱転写材料はどうあるべきかという提案及び解決手段はなされていない。本発明の目的はまさにこの解決手段を提案することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、従来の昇華染料感熱転写方式や溶解転写方

式に対して、熱接着薄膜剥離方式とでもいうべき方式で、かつ感熱インキ層の力学強度および受像シートの受像面との接着力とをある値に設定することで画質（特にドット品質、階調再現性）が良化することを見出し本発明をなすに到った。即ち、本発明の目的は、感熱インキ層の引張破断応力を10MPa以下としたことを特徴とする感熱転写記録材料、及びそれを用いた画像形成方式により達成された。感熱インキ層の引張破断応力が10MPaを超えると、ドットの欠け、ドットがギザギザになる、ドットの大きさのばらつきが大きくなるなど満足なドット品質がえられず、また小サイズのドットがでない、シャドウ部分がつぶれることにより階調再現数が低い。

【0011】本発明ではさらに感熱インキ層が受像シートに全面転写する最低エネルギーで熱印字した後の、受像シートの受像面とインキシートの感熱インキ層面との剥離速度500mm/分での180度剥離力を0.3dyn/mm以上にするすることで上記欠点がさらに改良できた。以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】本発明の感熱転写記録材料の支持体としては、従来の溶解転写や昇華転写用支持体として公知の種々の支持体を使用されるが、通常のサーマルヘッド転写感材と同様に厚み5 μ m前後の裏面に離型処理をほどこしたポリエステルフィルムが特に好ましい。

【0013】本発明の感熱転写記録材料のインキ層に含まれる顔料としては、種々の公知の顔料が使用でき、例えばカーボンブラック、アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、チオインジゴ系、アンスラキノン系、イソインドリノン系等の顔料が挙げられる。これらは2種類以上組み合わせることも可能であり、また色相調整のため公知の染料を添加してもよい。

【0014】本発明の感熱転写記録材料のインキ層に含まれる軟化点が50℃~150℃の非晶質有機高分子結合体としては、例えばブチラール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレンイミン樹脂、スルホンアミド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、石油樹脂、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、クロルスチレン、ビニル安息香酸、ビニルベンゼンスルホン酸ソーダ、アミノスチレン等のスチレン及びその誘導体、置換体の単独重合体や共重合体、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類及びメタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、 α -エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル及びアクリル酸、ブタジエン、イソジエン、イソブレン等のジエン類、アクリロニトリル、ビニルエーテル類、マレイン酸及びマレイン酸エステル類、無水マレイン酸、ケイ皮酸、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル系単量体の単独あるいは他の単量体等の共重合体を用いることができる。これらの樹脂は2種以上混合して用いることもできる。これらのうち、分散性の観点からブチ

10

20

30

40

50

ラール樹脂やスチレン／マレイン酸ハーフエステル樹脂等が好ましい。これら樹脂の軟化点は50℃～150℃の範囲で選ばれるべきである。150℃を越えると熱記録感度が低く、他方50℃未満ではインキ層の耐接着性が劣る。

【0015】これらインキ層には、熱印字の際のインキ層の支持体からの離型性及び熱感度向上の観点から種々の離型剤や軟化剤をインキ層総量に対して1重量%から20重量%の範囲で加えることも可能である。具体的には、例えばパルミチン酸、ステアリン酸等の高級脂肪酸、ステアリン酸亜鉛の如き脂肪酸金属塩類、脂肪酸エステル類もしくはその部分ケン化物、脂肪酸誘導体、高級アルコール類、多価アルコール類のエステル等誘導体、パラフィンワックス、カルナバワックス、モンタンワックス、ミツロウ、木ロウ、キャンデリラワックス等のワックス類、粘度平均分子量が約1,000から10,000程度の低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン等のポリオレフィン類、或いはオレフィン、 α -オレフィン類と無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸等の有機酸、酢酸ビニル等との低分子量共重合体、低分子量酸化ポリオレフィン、ハロゲン化ポリオレフィン類、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート等長鎖アルキル側鎖を有するメタクリル酸エステル、アクリル酸エステル又はパーフロロ基を有するアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル類の単独もしくはスチレン類等のビニル系単量体との共重合体、ポリジメチルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン等の低分子量シリコーンレジン及びシリコーン変性有機物質等、更には長鎖脂肪酸基を有するアンモニウム塩、ピリジニウム塩等のカチオン性界面活性剤、或いは同様に長鎖脂肪酸基を有するアニオン、ノニオン界面活性剤、パーフロロ系界面活性剤等が挙げられ、1種あるいは2種以上選択して用いることができる。

【0016】これら感熱インキ層の光学濃度は、先に述べた理由により白色支持体上に転写した際にその反射濃度が1.0以上なければならない。また膜厚は0.2 μ mから1.0 μ mの範囲が好ましい。1.0 μ mよりも大きな厚いインキ層においては、面積階調再現性においてシャドウ部がつぶれやすかったり、ハイライト部がとびやすかったりして、結果的に階調再現性が劣ることとなる。一方、0.2 μ mより下の膜厚では、所定の濃度を出すことが難しい。これらの薄膜で所定の濃度を出すためには、該インキ層中の顔料が30重量部から70重量部、非晶質有機高分子結合体が25重量部～60重量部 *

・ポリビニルブチラール

(デンカブチラール#2000-L, 電気化学工業(株)製)

・マゼンタ顔料(C. I. PR. 57:1)

・分散剤

(ソルスパースS-20000, ICIジャパン(株)製)

・溶剤 n-プロピルアルコール

*で、必要に応じ添加される離型性物質や軟膜剤の総量が1重量部から15重量部であることが好ましい。顔料比率がこれに達しない場合は上記所定の膜厚で濃度を出すことが難しい。また顔料の粒径は、顔料の70%以上が1.0 μ m以下であることが必要である。粒径が大きい場合にはカラー再現性時の各色の重なり部の透明性が損なわれ、かつ先の膜厚と濃度の関係の両者を満たすことが困難になる。

【0017】これら顔料の非晶質有機高分子結合体への分散に関しては、適切な溶剤を加えて、ボールミルを初めとする塗料分野で使用される種々の分散方法が適用される。

【0018】本発明の感熱インキ層は主成分が顔料と非晶質の有機高分子結合体であり、かつ従来のワックス溶解型に比べ顔料比率も高く、通常の溶解型に比べ熱転写時の粘度が10²～10³cpsのように低くなることはなく、150℃の温度において少なくとも10⁴cpsよりも高いので、本発明は受像シートの熱接着性、あるいはカラー像作成の場合はインキ層間の熱接着性を利用した薄膜剥離現象タイプの画像形成であるということができ、このことがインキ層の薄層化の効果とあいまって、高解像力性を維持した上でシャドウ部からハイライト部に到る広い階調再現を可能にし、かつエッジシャープネスを良好にし、更に100%の画像の転写を可能にすることにより例えば4ポイントの小さな文字とベタ部の濃度の均一性を再現した。

【0019】受像シートとしては、熱軟化性の合成紙やあるいは米国特許4482625、同4766053、同4933258号明細書などに記載の受像シート技術の使用が可能である。これら少なくとも有機高分子結合体を含む熱接着層を設ける受像シート用支持体としては、紙、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム等のプラスチックフィルム等を用いることができる。プルーフ用として使用する場合には、印刷本紙と同じ紙に画像を形成するためにプラスチックフィルム上に形成された転写画像を印刷本紙に再転写して画像を形成させてもよい。

【0020】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0021】実施例1

(感熱転写材料の作成) 下記の組成を有するインキ層用塗布液を調製した。

12重量部

12重量部

0.8重量部

110重量部

上記塗布液を、厚み5 μ mの裏面に離型処理されたポリエステルフィルム(帝人(株)製)に回転塗布機(ホワイラー)を使用して、乾燥膜厚が0.38 μ mになるように塗布し感熱転写材料を作成した。処方を表1に示す。

(受像第一層用塗布液)

・塩ビ/酢ビ共重合体 (MPR-TSL, 日信化学(株)製) 25重量部

・ジオクチルフタレート (DOP, 大八化学(株)製) 12重量部

・界面活性剤 (メガファックF-177, 大日本インキ化学工業(株)製) 4重量部

・溶剤 メチルエチルケトン 75重量部

(受像第二層用塗布液)

・ポリビニルブチラール (デンカブチラール#2000-L, 電気化学工業(株)製) 16重量部

・N,N-ジメチルアクリルアミド/ブチルアクリレート共重合体 4重量部

・界面活性剤 (メガファックF-177, 大日本インキ化学工業(株)製) 0.5重量部

・溶剤 n-プロピルアルコール 200重量部

厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレート(PE T)フィルム支持体上に、回転塗布機を使用して上記受像第一層用塗布液を300rpmで塗布し、100℃のオーブン中で2分間乾燥した。得られた受像第一層の膜厚は20 μ mであった。さらに上記受像第一層上に、回転塗布機を使用して受像第二層用塗布液を200rpmで塗布し、100℃のオーブン中で2分間乾燥した。得られた受像第二層の膜厚は2 μ mであった。

【0023】感熱転写材料と受像シートを重ね、副走査分割法によるサーマルヘッド記録装置により印字した。

この原理は75 μ m \times 50 μ mのヘッドを50 μ m方向に微小送り3 μ mピッチでオンオフすることにより、面積階調のみの多段階変調を行う方式である。この感熱転

※写材料のポリエステルフィルムを剥離し、受像シート上に面積階調のみよりなる画像を形成させた。次に画像が形成された受像シートをアート紙と重ね、4.5Kg/cm²の圧力、130℃、4m/secのスピードで熱ローラーを通した後、受像シートのポリエステルフィルムを剥がし、インク画像がのった受像第二層をアート紙上に画像形成させた。なおこの際の各単色の反射濃度は1.43であった。階調再現性は10~95%が再現され、ゴミによる欠陥もなくドット形状も良好であった。更に紙の凹凸に追従した表面がマット化され、表面光沢が印刷物に非常に近似した画像であった。結果を表2に示す。

【0024】

表1：インキ層塗布液の処方(数値は重量部)

	PVB	着色顔料	分散助剤	溶剤	添加剤 A	添加剤 B	添加剤 C
実施例1	12	12	0.8	110			
実施例2	8	12	0.8	114			
実施例3	12	12	0.8	109	1		
実施例4	12	12	0.8	108		2	
実施例5	12	12	0.8	108			2
比較例1	18	12	0.8	104			
比較例2	24	12	0.8	104		2	

PVB：ポリビニルブチラール

添加剤A：イトワックスJ420 伊藤製油(株)製

添加剤B：アーマイドHTP ライオンアクゾ(株)製

添加剤C：アエロジルR972 日本アエロジル(株)製

【0025】次に、インキ層の引張破断応力とインキ層／受像層と180度剥離力を測定した。インキ層の引張破断応力の測定方法を示す。鏡面仕上げしたステンレス板にインキ層液を流延し、室温で3日間乾燥後さらに60℃の恒温槽で12時間乾燥することにより約30μmの厚みのインキ膜を作製し、幅30mm、長さ60mmにカットした。できたサンプルを120℃10分加熱処理後、液体窒素で急冷した後、23℃／65%条件下、300mm／分の速度でテンシロンで引っ張り、切断する時の応力を測定した。次にインキ層／受像層の180度剥離

表2：評価結果

	トナー層 破断応力(MPa)	トナー層/受像層 剥離力(dyn/mm)	ドット形状 階調再現性
実施例1	5	0.14	△
実施例2	2	0.26	△
実施例3	5	0.34	△○
実施例4	2	0.40	△○
実施例5	2	0.63	○
比較例1	14	0.14	×
比較例2	14	0.34	×

○：優れている

△：実用上問題なし

×：実用上問題あり

【0027】実施例2

各々、表1に示すインキ組成にした以外は実施例1と同様に記録材料を作製し、評価した。結果を表2に示す。実施例1と同様に良好な画質が得られた。

【0028】比較例1, 2

表1中の比較例に示すインキ組成にした以外はで実施例1と同様に記録材料を作製し、評価した。結果を表2に示す。ドットの欠陥やギザが多く、また階調再現数も低かった。

*厚みが0.3μmになるよう塗布した。また、厚み100μmのPETベース上にSBRラテックスを0.3μmの厚みに塗布し、その上に受像第2層を厚みが2μmになるよう塗布した。両者を重ねてサーマルヘッドで全面印字した後、幅35mm、長さ60mmに切断し、インキ層と受像層の面との接着力をテンシロンにより引っ張り速度500mm／分で180度剥離した値より求めた。結果を表2に示す。上記全面印字は薄膜サーマルヘッドを用い、ドット密度600dpi、ヒーターサイズ70μmX80μm、抵抗値3100Ω、電圧15V、ストローク幅2.5msecの条件でおこなった。

【0026】

30 【0029】実施例3～5

各々、表1に示すインキ組成にした以外は実施例1と同様に記録材料を作製し、評価した。結果を表2に示す。実施例1に比べさらに良好なドット形状、再現階調数が得られた。

【0030】

【発明の効果】本発明によれば面積階調のみで、画像のエッジシャープネスも含めたドット形状が良好で、階調再現性に優れた記録材料が得られる。